



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 16 999 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:
C 08 L 43/04
C 08 F 230/08
C 09 D 143/04
// (C 08 L 43/04, 33:04)
(C 08 F 230/08, 220:10)
(C 09 D 143/04, 133:04)

⑳ Aktenzeichen: P 40 16 999.5
㉔ Anmeldetag: 26. 5. 90
㉔ Offenlegungstag: 28. 11. 91

DE 40 16 999 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

⑦2 Erfinder:
Klier, Konrad, Dr., 8000 München, DE; Kappes,
Elisabeth, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Betz, Peter,
Dr.; Holst, Andreas, Dr., 4400 Münster, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, die nach diesem Verfahren hergestellten härtbaren Zusammensetzungen und ihre Verwendung

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

1. entweder ein Polymer mit Silylgruppen und mit aktiven

Wasserstoffatomen vom Typ $\text{-}\dot{\text{C}}\text{-H}$ oder $\text{-CH}_2\text{-}$ oder eine Mischung aus einem silylgruppenhaltigen Polymer und einem Polymer mit Gruppen, die aktive Wasserstoffatome

vom Typ $\text{-}\dot{\text{C}}\text{-H}$ oder $\text{-CH}_2\text{-}$ enthalten,

2. mindestens ein organisches Lösungsmittel,

3. ggf. mindestens eine monomere und/oder oligomere Verbindung, die mehr als eine gegenüber aktiven Wasserstoffatomen reaktive Gruppe aufweist, als Vernetzungsmittel,

4. ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe und

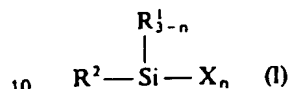
5. ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe

gemischt und ggf. dispergiert werden und daß vor der Applikation eine Mischung aus mindestens einem Katalysator für die Aushärtung über die Silylgruppen und mindestens einem Katalysator für die Aushärtung über die Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen zugesetzt wird.

DE 40 16 999 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, enthaltend eine silylgruppenhaltige polymere Verbindung, wobei die Silylgruppen durch monomere Verbindungen der allgemeinen Formel



mit

R^1 = Alkyl, Aryl, Acyl, Alkaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

R^2 = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung oder organischer Rest mit reaktionsfähiger Gruppe

X = hydrolysierbare Gruppe

n = 1, 2 oder 3

in das Polymerisat eingebracht werden.

Es sind bereits Zusammensetzungen bekannt, die durch Mischen von Säure, Base, organometallischen Katalysatoren u. ä. mit einem alkoxysilangruppenhaltigen Acrylatcopolymerisat hergestellt werden, und die durch Vernetzen bei relativ niedriger Temperatur, d. h. bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von etwa 100°C, ausgehärtet werden können. Derartige Zusammensetzungen sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO88/02010 und in den in dieser Schrift genannten Literaturstellen beschrieben. Diese aus der Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO88/02010 bekannten Zusammensetzungen zeichnen sich bei der Verwendung als Lack insbesondere durch eine gute Benzin- und Lösemittelbeständigkeit der ausgehärteten Beschichtungen aus, jedoch sollten insbesondere die Aushärtgeschwindigkeit sowie die Erichsentiefungs- und Gitterschnitt-Werte der resultierenden Beschichtungen weiter verbessert werden.

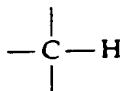
Weiterhin sind beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO88/07556 Zusammensetzungen bekannt, die aus Verbindungen (I) mit mindestens zwei aktivierten Doppelbindungen und Verbindungen (II), die mindestens zwei aktive Wasserstoffatome enthalten, hergestellt werden. Auch diese Zusammensetzungen können durch Vernetzen bei relativ niedrigen Temperaturen, d. h. bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von etwa 100°C, ausgehärtet werden. Diese aus der Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO88/07556 bekannten Zusammensetzungen zeichnen sich durch kurze Trocknungszeiten sowie durch eine sehr gute Lösemittel- und Benzinbeständigkeit der aus ihnen hergestellten Beschichtungen aus. Das optische Erscheinungsbild, der Glanz sowie die Gitterschnittwerte der resultierenden Beschichtung sollten jedoch weiter verbessert werden.

Schließlich sind aus der DE-PS 37 16 417 härtbare Zusätze bekannt, die aus einem Copolymer, das als monomere Komponenten ein oxiranhaltiges Vinylmonomer und ein alkoxysilanhaltiges Vinylmonomer enthält, und einer Aluminiumchelatverbindung und/oder einer Zirkoniumchelatverbindung als Vernetzer hergestellt werden und die ebenfalls bei niedriger Temperatur aushärten.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, bei dem Zusammensetzungen erhalten werden, die bei niedrigen Temperaturen aushärten können und daher vorzugsweise in der Autoreparaturlackierung einsetzbar sind, weitgehend isocyanatfrei sind und zu Überzügen führen, die eine gute Benzin- und Lösemittelbeständigkeit, verbesserte Erichsentiefungs- und Gitterschnittwerte, ein gutes optisches Erscheinungsbild und einen hohen Glanz sowie möglichst gute Witterungsbeständigkeiten aufweisen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

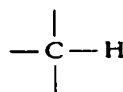
1. mindestens ein Polymer A, das monomere Verbindungen der Formel (I) und monomere Verbindungen mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-CH_2-$ einpolymerisiert enthält,

oder

2. eine Mischung aus mindestens einem Polymer B, das monomere Verbindungen der Formel (I) einpolymerisiert enthält, und mindestens einem Polymer C, das monomere Verbindungen mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-\text{CH}_2-$ einpolymerisiert enthält,

3. mindestens ein organisches Lösungsmittel,

4. ggf. mindestens eine monomere und/oder oligomere Verbindung, die mehr als eine gegenüber aktiven Wasserstoffatomen reaktive Gruppe aufweist, als Vernetzungsmittel,

5. ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe und

6. ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe

5

gemischt und ggf. dispergiert werden und daß vor der Applikation eine Mischung aus mindestens einem Katalysator für die Aushärtung über die Silylgruppen und mindestens einem Katalysator für die Aushärtung über die Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen zugesetzt wird.

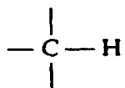
10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren härtbaren Zusammensetzungen sowie ihre Verwendung.

Im folgenden werden zunächst die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten näher erläutert.

Bevorzugt werden zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzungen Bindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten eingesetzt. Geeignet sind dabei Acrylatcopolymerisate, die in einem Molekül sowohl Silylgruppen als auch Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ

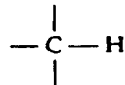
15



20

oder $-\text{CH}_2-$ enthalten sowie ferner Mischungen aus einem silylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisat und einem Acrylatcopolymerisat mit Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ

25



30

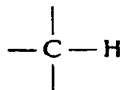
oder $-\text{CH}_2-$.

Besonders bevorzugt ist daher ein Verfahren, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Polymer A eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

35

a) 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, einer Mischung aus mindestens einem der Silanmonomeren (I) mit R_2 = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ

40



oder $-\text{CH}_2-$,

45

b) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%, mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

c) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes,

d) 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines Alkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure und

50

e) 0 bis 20 Gew.-%, ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten a bis e jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt ist ferner ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Polymer B eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

55

f) 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Silanmonomeren (I) mit R_2 = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung,

g) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%, mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

60

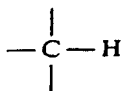
h) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes,

i) 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines Alkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure und

j) 0 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten f bis j jeweils 100 Gew.-% beträgt, und daß ein Polymer C eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

65

k) 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-CH_2-$,

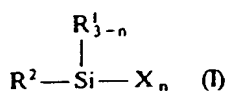
l) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%, mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

m) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes,

n) 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines Alkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure und

o) 0 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten k bis o jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Silylgruppen werden in die Copolymerisate dadurch eingeführt, daß die Copolymerisate unter Verwendung von ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente a bzw. f) der allgemeinen Formel



mit

R^1 = Alkyl, Aryl, Acyl, Aralkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

R^2 = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung

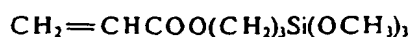
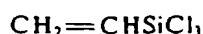
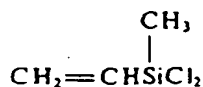
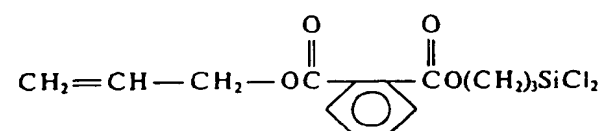
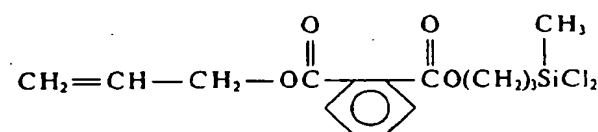
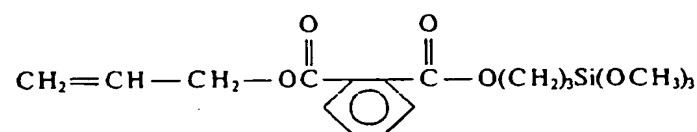
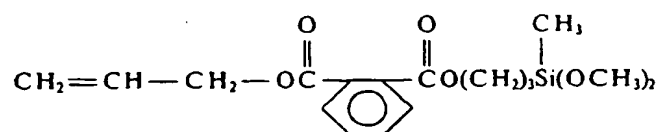
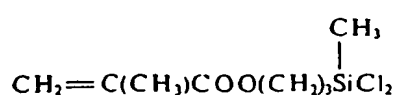
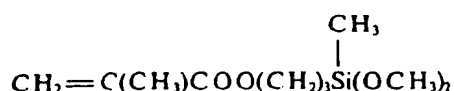
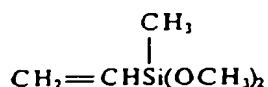
X = hydrolysierbare Gruppe

n = 1, 2 oder 3

hergestellt werden. Die hydrolysierbare Gruppe X kann beispielsweise ein Halogenrest, ein Alkoxyrest, ein Acyloxyrest, ein Mercaptoest oder ein Alkenyloxyrest sein. Im folgenden werden geeignete Beispiele für die Silanmonomeren aufgeführt:

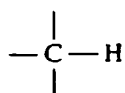
γ -Acryloxyethyltriethoxysilan, γ -Methacryloxyethyltriethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan, γ -Acryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxybutyltriethoxysilan, γ -Acryloxypropyltrisilanol

sowie



Geeignet sind auch die in der DE-PS 37 16 417 als Beispiele für das Monomer A genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt wird als Silanmonomer (I) γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt.

Zur Einführung der Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-\text{CH}_2-$ sind alle ethylenisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthalten (Komponente a bzw. k). Beispielsweise sind als Monomere mit C-H-aciden Gruppen Monomere auf Basis von Acetessigsäure, Cyanoessigsäure, Malonsäure, Cyclopentanoncarbonsäure, Methantricarbonsäure und Cyclohexanoncarbonsäure geeignet. Bevorzugt werden acetoacetatgruppenhaltige oder malonsäurehaltige oder methantricarbonsäurehaltige Monomere eingesetzt.

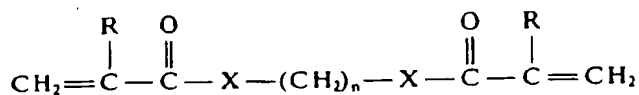
Geeignet sind beispielsweise Acetoacetoxyethylmethacrylat; Addukte von Hydroxyalkylestern der Acryl- und Methacrylsäure mit Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, n-Propylacetoacetat, iso-Propylacetoacetat, n-Butylacetoacetat, iso-Butylacetoacetat und bevorzugt mit t-Butylacetoacetat; Addukte von Hydroxyalkylestern der Acryl- und Methacrylsäure an Cyanoessigsäure, Malonsäure, Cyclopentanoncarbonsäure, Methantricarbonsäure und Cyclohexanoncarbonsäure oder deren Derivate.

Bevorzugt eingesetzt wird Acetoacetoxyethylmethacrylat.

Zur Herstellung der als Bindemittel eingesetzten Acrylatcopolymerisate können außerdem als Monomere vinylaromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden (Komponenten c bzw. h bzw. m). Bevorzugt werden monovinylaromatische Verbindungen mit 8 bis 9 Kohlenstoffatomen je Molekül eingesetzt. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole, α -Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie insbesondere Styrol eingesetzt.

Außerdem werden zur Herstellung der als Bindemittel eingesetzten Acrylcopolymerisate Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure eingesetzt (Komponente d bzw. i bzw. n). Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat.

Weiterhin können zur Herstellung der als Bindemittel eingesetzten Acrylatcopolymerisate auch Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden (Komponente b bzw. g bzw. l). Vorteilhaft können dabei Verbindungen der allgemeinen Formel



mit

R = H, CH₃ oder Alkyl

X = O, NH, S

n = 2 bis 8

verwendet werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Glykoldiacrylat, Glykoldiamethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Trimethylolpropantrimethylacrylat. Des weiteren ist auch Divinylbenzol geeignet. Selbstverständlich können auch Kombinationen dieser mehrfach ungesättigten Monomeren verwendet werden.

Weiterhin kann die Komponente mit mindestens zwei Doppelbindungen vorteilhaft eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder eine mit einem ungesättigten Alkohol veresterte ungesättigte Monocarbonsäure sein.

Ferner kann vorteilhaft als derartige Komponente ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats und eines ungesättigten Alkohols oder eines Amins verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus einem Mol Hexamethylen-diisocyanat und zwei Mol Allylalkohol oder das Reaktionsprodukt aus Isophorondiisocyanat und Hydroxyethylacrylat genannt.

Eine weitere vorteilhafte derartige Komponente ist ein Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Als Monomer mit mindestens zwei Doppelbindungen kommen weiterhin Umsetzungsprodukte aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat sowie Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren mit Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat in Frage. Derartige mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere sollten erfindungsgemäß jedoch nur in kleinen Anteilen eingesetzt werden, da sie Hydroxylgruppen enthalten, die mit den Silanmonomeren (I) reagieren können. Dies gilt auch für mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, die aus Diepoxidverbindungen und ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer primären oder sekundären Aminogruppe gebildet werden, da diese Produkte ebenfalls Hydroxylgruppen enthalten.

Die Auswahl der ethylenisch ungesättigten Neutralmonomere (Komponente e bzw. j bzw. o) ist nicht besonders kritisch. Diese können ausgewählt sein aus der Gruppe Alkylester α,β -ungesättigter Carbonsäure, ausgenommen Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, Alkoxyethylacrylate, Aryloxyethylacrylate und die entsprechenden Methacrylate u. ä.

Beispiele hierfür sind Butoxyethylacrylat, Butoxyethylmethacrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid sowie die Alkylester der Malein-, Fumar-, Croton-, Isocroton- und Itaconsäure, wie z. B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, Pentyl-, Isoamyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Octadecenylester dieser Säuren. Weitere Monomere können eingesetzt werden, sofern sie nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copolymerisats führen.

Die radikalische Polymerisation zur Herstellung der silylgruppenhaltigen und/oder C-H-acide Gruppen enthaltenden Polymerisate wird in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 80–130°C, vorzugsweise 90–120°C, durchgeführt. Vorteilhafterweise wird die radikalische Polymerisation zur Herstellung des Polymerisats so durchgeführt, daß eine Lösung des Polymerisats mit einem Festkörpergehalt von 40–65 Gew.-% resultiert.

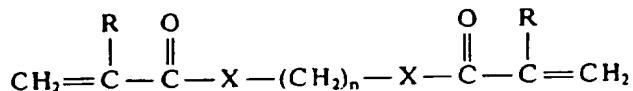
Als Lösungsmittel für die radikalische Polymerisation kommen nichtreaktive Lösungsmittel, wie beispielsweise Ester, Ether, Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone in Frage.

Die Polymerisationsreaktion wird in Gegenwart eines Initiators und ggf. in Gegenwart eines Reglers durchgeführt. Der Regler wird dann üblicherweise in einer Menge von mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, eingesetzt. Bevorzugt werden Polymerisationsregler ohne aktive OH- oder NH-Gruppen, wie z. B. Mercaptoethanol und Mercaptosilane,

verwendet. Beispielsweise für geeignete Regler sind die in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO88/02010 beschriebenen Verbindungen.

Es ergibt sich, daß des öfteren nur bestimmte Regler für bestimmte Kombinationen der zu polymerisierenden Monomeren geeignet sind.

Werden beispielsweise als Monomere Diacrylate bzw. Dimethylacrylate der allgemeinen Formel



mit

R = H, CH₃ oder Alkyl

X = O, NH, S

n = 2 bis 8

in einem Anteil von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, polymerisiert, sollte die Polymerisation unter Verwendung von mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Mercaptoethyltriethoxysilan und/oder Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, ggf. zusammen mit anderen Mercaptoverbindungen, in einem Temperaturbereich zwischen 100°C und 120°C aufgeführt werden.

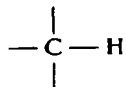
Falls mehr als 10 Gew.-% Divinylaromaten, wie beispielsweise Divinylbenzol, zusammen mit den Monomeren copolymerisiert werden, sollten als Regler vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomergewicht, Mercaptoethyltriethoxysilan und/oder Mercaptopropylmethyldimethoxysilan eingesetzt werden, um eine Gelierung des Copolymerisats zu verhindern.

Als Initiatoren kommen vorzugsweise Azoinitiatoren, wie beispielsweise Azobisisobutyronitril und Azobis(isovaleronitril) in Frage. Bei niedrigem Anteil an eingesetzten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren können auch Peroxyester als Initiatoren verwendet werden. Als Beispiele hierfür sei tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat genannt. Selbstverständlich können auch Azoinitiatoren mit reaktiven Silicongruppen verwendet werden. Diese werden in einem Anteil von 0,01 bis 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der polymerisierbaren Monomeren eingesetzt.

Beispiele für einsetzbare reaktive Silicongruppen enthaltende Azoinitiatoren finden sich in EP-A-1 59 715 und EP-A-1 59 716.

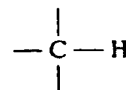
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Acrylatcopolymerisate weisen üblicherweise zahlenmittlere Molekulargewichte von 1000 bis 35 000 im Falle der linearen, d. h. ohne Verwendung von Monomeren mit mindestens 2 Doppelbindungen hergestellte, Copolymerisate sowie im Falle der verzweigten Acrylatcopolymerisate zahlenmittlere Molekulargewichte von 2 000 bis 50 000 auf.

Zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzungen werden besonders bevorzugt als Bindemittel Acrylatcopolymerisate eingesetzt, bei denen bei der Copolymerisation eine Mischung aus Silanmonomeren (I) und ethylenisch ungesättigten Monomeren (II) mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ

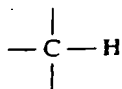


oder —CH₂— eingesetzt wird. Dabei wird das Mischungsverhältnis von Silanmonomeren (I) zu Monomeren mit —C—H-aciden Gruppen (II) bevorzugt zwischen 10 : 1 und 1 : 10, besonders bevorzugt zwischen 5 : 1 und 1 : 5 und ganz besonders bevorzugt zwischen 3 : 1 und 1 : 2 gewählt. Die unter Verwendung dieser bifunktionellen Acrylatcopolymerisate hergestellten härtbaren Zusammensetzungen zeichnen sich durch hohen Glanz, gutes optisches Erscheinungsbild, sehr gute Gitterschnitt- und Erichsentiefungswerte und verbesserte Witterungsbeständigkeit aus. Diese unter Verwendung der Monomermischungen hergestellten Acrylatcopolymerisate werden in den härtbaren Zusammensetzungen üblicherweise in einer Menge von 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Zusammensetzung, eingesetzt.

Daneben eignet sich auch eine Mischung aus einem silylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisat und einem Acrylatcopolymerisat mit Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ

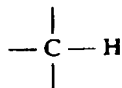


oder —CH₂— gut zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzung. Das Mischungsverhältnis von silylgruppenhaltigem Acrylatcopolymerisat zu dem Acrylatcopolymerisat mit Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-CH_2-$ liegt im allgemeinen zwischen 10 : 1 und 1 : 10, bevorzugt zwischen 5 : 1 und 1 : 5 und ganz bevorzugt zwischen 3 : 1 und 1 : 2.

Zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzungen sind als Silylgruppen und/oder Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



und/oder $-CH_2-$ tragende Polymere außer den bevorzugt eingesetzten Acrylatcopolymerisaten auch andere bekannte Polymere, beispielsweise entsprechend modifizierte Polyester, Polyesteracrylate u. ä. geeignet.

Diese Harze werden ebenfalls üblicherweise in einer Gesamtmenge von 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Zusammensetzungen, eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können die Bindemittel ggf. mit einem Vernetzungsmittel gemischt und ggf. dispergiert werden.

Als Vernetzungsmittel geeignet sind alle Verbindungen, die mehr als eine gegenüber aktiven Wasserstoffatomen reaktive Gruppe aufweisen.

Bevorzugt werden als Vernetzungsmittel Monomere und/oder oligomere Verbindungen mit mehr als einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül eingesetzt.

Als Vernetzungsmittel werden vorzugsweise relativ niedermolekulare (zahlenmittleres Molekulargewicht bis etwa 2000, vorzugsweise bis etwa 1000) Di- und Polyacrylate wie z. B. Butandiolacrylat, Hexandiolacrylat, Trimethylolpropanacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, mit Acrylsäure verestertes alkoxyliertes Glycerin, 1,12 Dodecylacrylat, urethangruppenhaltige Polyacrylate, wie z. B. Umsetzungsprodukte aus Toluylendiisocyanat, Acrylsäure und Pentaerythrit und Umsetzungsprodukte aus Isophorondiisocyanat, Acrylsäure und Pentaerythrit eingesetzt. Ggf. können auch die entsprechenden Methacrylate eingesetzt werden, bevorzugt werden aber die reaktiveren Acrylate eingesetzt. Die bevorzugt eingesetzten Vernetzungsmittel enthalten zweckmäßigerweise im statistischen Mittel 2 bis 6 Acrylatstrukturen pro Molekül. Die Verwendung der relativ niedermolekularen Vernetzungsmittel ermöglicht die Formulierung von Lacken mit hohen Feststoffgehalten.

Als Vernetzungsmittel kann beispielsweise auch ein Umsetzungsprodukt aus 1 Mol N-Methylolacrylamid oder 1 Mol N-Methylolmethacrylamid, 1 Mol eines Diisocyanats und einem hydroxylgruppenhaltigen Kunstharz eingesetzt werden.

Derartige Kunstharze sowie die Herstellung dieser Kunstharze werden in der DE-OS- 38 43 323 beschrieben.

Weiterhin sind als Vernetzungsmittel Di- und Polyisocyanate geeignet, beispielsweise die in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO90/00570 beschriebenen isocyanatgruppenhaltigen Vernetzungsmittel.

Ferner sind als Vernetzungsmittel auch Aldehyde sowie Aminoplastharze geeignet. Beispiele für geeignete Aminoplastharze sind ebenfalls in der internationalen Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO90/00570 beschrieben.

Selbstverständlich ist es auch möglich, Mischungen verschiedener Vernetzungsmittel einzusetzen. Ferner können als Vernetzungsmittel auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül verschiedene, gegenüber aktivem Wasserstoff reaktionsfähige Gruppen aufweisen.

Das Vernetzungsmittel wird üblicherweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels zu den aktiven Wasserstoffatomen des Polymers A bzw. C zwischen 0 : 1 und 1,5 : 1, bevorzugt zwischen 0,5 : 1 und 1 : 1 liegt. Es ist also auch möglich, härtbare Zusammensetzungen ohne Zusatz eines Vernetzungsmittels herzustellen.

Die härtbaren Zusammensetzungen können außerdem noch übliche Pigmente und Füllstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, sowie weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, wie z. B. Verlaufsmittel, Silikonöle, Weichmacher wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattierungsmittel, UV-Absorber und Lichtschutzmittel in üblichen Mengen, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten.

Diese beschriebene, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzungen haben ohne Zusatz eines Vernetzungskatalysators eine genügend lange Topfzeit. Setzt man geeignete Vernetzungskatalysatoren zu, so härten die Überzugszusammensetzungen mit Feuchtigkeit bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur schnell aus.

Als Vernetzungskatalysator wird eine Mischung aus mindestens einem Katalysator für die Härtung über die Silylgruppen und mindestens einem Katalysator für die Härtung über die C-H-aciden Gruppen eingesetzt.

Als Katalysatoren für die Härtung über die Silylgruppen sind beispielsweise Zinndibutyldilaurat, Zinndioctyl-laurat, Triethylamin, Diazabicyclooctan, Amidine wie Diazabicycloalkene, z. B. Diazabicyclononen, Diazabicycloundecen und niedermolekulare, basische Siloxane mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe, wie z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxy-ethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltri-methoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopro-

pyl-methyldimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan und 3,4,5-Dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilan; bevorzugt 3,4,5-Dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilan, weiterhin Alkali-Katalysatoren, wie beispielsweise Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid geeignet.

Als organische Zinnverbindungen, die als Vernetzungskatalysatoren einsetzbar sind, seien weiterhin Verbindungen mit Zinn-Schwefel-Einfach- oder Doppelbindungen genannt, wie z. B.

($\text{c-C}_6\text{H}_5$)₂ Sn(SCH₂COO),
 ($\text{n-C}_8\text{H}_{17}$)₂ Sn(SCH₂CH₂COO),
 ($\text{n-C}_8\text{H}_{17}$)₂ Sn(SCH₂COO CH₂ CH₂ OCO CH₂S),
 ($\text{n-C}_8\text{H}_{17}$)₂ Sn(SCH₂COO CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ OCO CH₂S),
 ($\text{n-C}_4\text{H}_9$)₂ Sn(SCH₂ COO C₈H₁₇-iso)₂,
 ($\text{n-C}_8\text{H}_{17}$)₂ Sn(SCH₂ COO C₁₂H₂₅-n)₂,
 ($\text{n-C}_4\text{H}_9$)₂ Sn(SCH₂COO C₈H₁₇-iso)₂ und
 ($\text{n-C}_8\text{H}_{17}$)₂ Sn = S.

Es sind auch Mischungen der obengenannten Zinn-Schwefel-Verbindungen mit Zinn-Verbindungen, wie beispielsweise mit Dialkylzinndimaleaten, zur Katalysierung geeignet. Bevorzugt werden Mischungen von zinnorganischen Verbindungen, wie z. B. Zinndibutylidilaurat mit den oben genannten niedermolekularen, basischen Siloxanen und/oder thiolgruppenhaltigen Siloxanen, die mindestens eine hydrolysierbare Gruppe enthalten, wie z. B. 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyl-dimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

Weitere ebenfalls geeignete Katalysatoren finden sich in EP-A-48461 und in EP-A-63753.

Als Katalysatoren für die Aushärtung über die Gruppen mit aktivem Wasserstoff sind z. B. Michael-Katalysatoren, beispielsweise aus der Gruppe Diazabicyclooctan, Amidine wie z. B. Diazabicycloundecen, organische Phosphoniumsalze, tertiäre Phosphane, Alkoxide u. a. geeignet.

Die Katalysatoren werden vorteilhafterweise in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, auf den Bindemittelgehalt, eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten härtbaren Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als Beschichtungsmittel. Sie können aufgrund der erreichbaren niedrigen Härtungstemperaturen (Härtung im allgemeinen bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis ca. 100°C) insbesondere für die Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen verwendet werden. Sie sind aber auch für den Bereich der Automobilserienlackierung (Härtung im allgemeinen bei Temperaturen von 120 bis 180°C) einsetzbar. Sie können jeweils als Klarlack, beispielsweise für Metallic-Mehrschichtlackierungen auf einem konventionellen oder einem wasser- verdünnbaren Basislack, sowie als Basislack, als Einschichtlackierung sowie als Grundierung und Füllmaterial eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie als Klar- und Decklack eingesetzt.

Die härtbaren Zusammensetzungen können durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Eingesetzte konventionelle Basislacke

Es wurden bekannte, übliche konventionelle Basislacke auf Basis von 15 bis 25 Gew.-% Bindemittel, 0,5 bis 22 Gew.-% Pigmenten (incl. Metallic- und Effektpigmenten) sowie 68 bis 82 Gew.-% Lösungsmittel eingesetzt, wobei das Bindemittel eine Mischung aus 20 bis 30 Gew.-% CAB (35 bis 40 Gew.-% Butyryl, 0,8 bis 1,8 Gew.-% Hydroxyl, Viskosität 50–5000 mPa · s), 45 bis 60 Gew.-% Polyester, 7 bis 20 Gew.-% Melaminharz und 5 bis 10 Gew.-% Polyethylen oder copolymerisiertes Polyethylen-Wachs mit einem Schmelzpunkt von 90 bis 120°C und das Lösungsmittel eine Mischung aus 50 bis 65 Gew.-% Butylacetat, 15 bis 30 Gew.-% Xylol, 5 bis 10 Gew.-% Butylglykolacetat und 5 bis 15 Gew.-% Butanol ist und die Summe der Gewichtsanteile der Bindemittelbestandteile und die Summe der Gewichtsanteile der Lösemittelbestandteile jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der Polyester ist auf Basis Phthalsäure, Adipinsäure, Neopentylglykol und Trimethylolpropan aufgebaut und weist eine Säurezahl (fest) von 5 bis 20 mgKOH/g, eine OH-Zahl (fest) von 130 bis 170 mgKOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200–2500 auf. Als Melaminharz wird ein isobutylverethertes Melaminformaldehydharz mit einer Viskosität von 200–2000 mPa · s (23°C, 55%ige Lösung) eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung eines silylgruppenhaltigen Copolymerisates 1

Die Anteile der einzelnen Monomeren, Lösemittelmengen, Initiator- und Reglermengen sowie Polymerisationstemperatur, Zulaufzeit der Initiatorlösung und Bindemitteldaten sind aus der Tabelle 1 und 2 ersichtlich. Die Herstellung der Acrylate erfolgte in Standardapparaten (4-Liter-Stahlreaktoren) mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufgefäßen. Als Lösemittel wurde eine 1 : 1-Mischung aus Xylol und 1-Methoxypropyl-2-acetat verwendet.

Das Lösemittelgemisch wurde vorgelegt, ein Teil wurde zum Lösen des Initiators verwendet. Als Initiator wurde Azobis(isovaleronitril) verwendet. Als Polymerisationsregler wurde 3-Mercaptopropylmethyl-dimethoxysilan eingesetzt.

Das Lösemittelgemisch wurde auf die angegebene Polymerisationstemperatur aufgeheizt, die Temperatur wurde während der ganzen Polymerisationszeit gehalten. Die angegebene Monomerenmischung (incl. Regler)

und die Initiatorlösung wurden getrennt zudosiert.

Die Zulaufzeiten betragen bei der Monomerenmischung (incl. Regler) 3 Stunden, bei der Initiatorlösung 3,5 Stunden (siehe Tabelle 2), wobei mit den beiden Zuläufen gleichzeitig begonnen wurde; der Zulauf erfolgte gleichmäßig über die angegebene Zeit, nach Ende des Initiatorzulaufs wurde noch 2 Stunden bei der angegebenen Polymerisationstemperatur nachpolymerisiert. Die Mengen an Monomeren, Lösemittel etc. sind in T = Gewichtsteilen angegeben.

Die Festkörperwerte wurden hier wie auch in den folgenden Beispielen in einem Umluftofen nach 1 Stunde bei 130°C bestimmt. Die Viskositäten wurden auf einem Kegel-Platte-Viskosimeter (ICI-Viskosimeter) bei 23°C bestimmt.

Herstellung eines Klarlacks 1

Aus 76,0 Teilen des oben beschriebenen silylgruppenhaltigen Copolymerisats 1, 4,0 Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 1 Teil eines Polysiloxanpolyethercopolymers in einer Mischung aus 79 Teilen Shellsol®A und 20 Teilen Xylol), 3,0 Teilen Butylglykolacetat, 1,0 Teilen eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (Handelsprodukt "Tinuvin 292" der Firma Ciba Geigy), 1,0 Teilen eines weiteren handelsüblichen Lichtschutzmittels (Handelsprodukt "Tinuvin 1130" der Firma Ciba Geigy), 5,0 Teilen Butanol und 10 Teilen Shellsol®A wird ein Klarlack 1 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten nacheinander mit einem Dissolver verrührt werden.

Anschließend werden 8,0 Teile einer Verdünnung, bestehend aus 50 Gew.-% Butylacetat, 10 Gew.-% Benzin mit einem Siedebereich von 135 bis 180°C, 15 Gew.-% Xylol, 15 Gew.-% Solvent Naphtha®, 5 Gew.-% Methoxypropylacetat und 5 Gew.-% Butylglykolacetat zugegeben.

Als Katalysatoren werden 3 Teile einer 10%igen butanolischen Lösung von Dibutylzinndilaurat, 1,5 Teile 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol und 10 Teile einer 1%igen Lösung von γ-Mercaptopropyltrimethoxysilan in Xylol eingesetzt.

Applikation des Klarlacks 1

Zum Vergleich wurde der Klarlack 1 — wie in der Patentanmeldung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO88/02010 beschrieben — auf den oben beschriebenen konventionellen lösemittelhaltigen Basislack appliziert:

Phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132) werden zunächst mit einem handelsüblichen konventionellen Epoxid-Füller beschichtet (Trockenfilmschichtdicke 36 µm). Auf diese gefüllten Stahlbleche wurden die oben beschriebenen konventionellen Basislacke entsprechend einer Trockenfilmschichtdicke von ca. 15 µm appliziert und nach einer kurzen Abluftzeit von 15 min mit dem oben beschriebenen Klarlack 1 überlackiert (Trockenfilmschichtdicke ca. 50 µm; Spritzapplikation: Vorlegen eines Kreuzganges, 5 min Abluftzeit, danach 1 geschlossener Kreuzgang). Nach einer kurzen Abluftzeit von 20 min wurde dann die Deckschicht zusammen mit der Basischicht getrocknet. Danach erfolgte die Prüfung der technischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Außerdem wurde der Klarlack auf Glastafeln aufgerakelt (Trockenfilmschichtdicke 25–28 µm) und getrocknet. Von den resultierenden Beschichtungen wurde die Härte und die Lösemittelbeständigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung eines acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 2

Es wird nach der im Vergleichsbeispiel 1 unter Punkt 1.1 angegebenen Herstellvorschrift aus den in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten und unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen ein acetoacetatgruppenhaltiges Copolymerisat 2 hergestellt. Als Lösungsmittel bei der Polymerisation wurde eine Mischung aus 50% Xylol und 50% Butylacetat eingesetzt. Als Regler wurde Methylmercaptan und als Initiator Azobis(isovaleronitril) verwendet.

Herstellung eines Klarlacks 2

Aus 76,7 Teilen des oben beschriebenen acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 2, 12,6 Teilen eines handelsüblichen alkoxylierten tetrafunktionellen Pentaerythritacrylsäureester mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von 145 (Handelsprodukt "Monigomer PPTTA" der Firma Hans Rahn & Co, Zürich), 5 Teilen Ethanol, 4,5 Teilen Butylacetat und 1,5 Teilen einer Lösung eines handelsüblichen Verlaufsmittels (5 Teile polymerisiertes Methylpolysiloxan, gelöst in 94 Teilen Xylol und 1 Teil Butanol) wird ein Klarlack 2 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten nacheinander in einem Dissolver verrührt werden. Anschließend werden 2,5 Teile einer 20%igen Lösung von Diazabicycloundecen in Ethanol als Katalysator eingesetzt.

Applikation des Klarlacks 2

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 werden phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132) zunächst mit einem handelsüblichen konventionellen Epoxid-Füller (Trockenfilmschichtdicke 50–55 µm) beschichtet. Nach Alterung wurde der oben beschriebene konventionelle Basislack entsprechend einer Trockenfilmschichtdicke von ca.

12—15 µm appliziert. Nach einer kurzen Abluftzeit von ca. 20 min wird mit dem oben beschriebenen Klarlack 2 überlackiert (Trockenfilmschichtdicke 50—55 µm) und die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht getrocknet. Danach erfolgt die Prüfung der technischen Eigenschaften der Beschichtung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Außerdem wurden analog zu Vergleichsbeispiel 1 Glasaufzüge angefertigt und geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Beispiel 1

Herstellung eines silylgruppenhaltigen Copolymerisates 3

Es wird nach der im Vergleichsbeispiel 1 unter Punkt 1.1 angegebenen Herstellvorschrift aus den in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten und unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen ein silylgruppenhaltiges Copolymerisat 3 hergestellt. Als Lösungsmittel wurde Xylol eingesetzt. Als Initiator wurde tert.-Butylperbenzoat verwendet.

Herstellung eines acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisates 4

Es wird nach der im Vergleichsbeispiel 1 unter Punkt 1.1 angegebenen Herstellvorschrift aus den in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten und unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen ein acetoacetatgruppenhaltiges Copolymerisat 4 hergestellt. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus 50% Xylol und 50% Butylacetat eingesetzt. Als Initiator wurde Azobis(isovaleronitril) verwendet.

Herstellung eines Klarlacks 3

Aus 40,2 Teilen des oben beschriebenen acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 4, 4,9 Teilen eines handelsüblichen alkoxylierten tetrafunktionellen Pentaerythritacrylsäureesters mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von 145 (Handelsprodukt "Monigomer PPTTA" der Firma Hans Rahn & Co, Zürich), 3,1 Teilen Butanol, 1,25 Teilen Ethanol, 3,1 Teilen Butylacetat, 0,75 Teilen einer Lösung eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 5 Teilen eines polyethermodifizierten Methylpolysiloxans in 1 Teil Butanol und 94 Teilen Xylol), 2,0 Teilen einer Lösung eines weiteren handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 1 Teil eines Polysiloxanpolyethercopolymeren in 79 Teilen Shellso[®]A und 20 Teilen Xylol), 38,2 Teilen des oben beschriebenen silylgruppenhaltigen Copolymerisats 3, 1,5 Teilen Butylglykolacetat und 5 Teilen Shellso[®]A wird ein Klarlack 3 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten nacheinander mit einem Dissolver verrührt werden.

Als Katalysatoren werden 1,25 Teile einer 20%igen Lösung von Diazabicycloundecen in Ethanol, 1,5 Teile einer 10%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butanol, 5 Teile einer 3%igen Lösung von γ-Mercaptopropyltrimethoxysilan in Xylol und 0,75 Teile 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol eingesetzt. Mit einer Lackverdünnung, bestehend aus 50 Gew.-% Butylacetat, 10 Gew.-% Benzin mit einem Siedebereich von 135 bis 180°C, 15 Gew.-% Xylol, 15 Gew.-% Solvent Naphta[®], 5 Gew.-% Methoxypropylacetat und 5 Gew.-% Butylglykolacetat wird auf eine Viskosität von 18 s im DIN 4-Auslaufbecher bei 23°C eingestellt.

Applikation des Klarlacks 3

Die Applikation und Aushärtung des Klarlacks 3, (Trockenfilmschichtdicke 50—55 µm) erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1 auf phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132), die zuvor mit einem konventionellen Epoxid-Füller (Trockenfilmschichtdicke 50—55 µm) und dem oben beschriebenen konventionellen Basislack (Trockenfilmschichtdicke ca. 12—15 µm) beschichtet wurden. Die Prüfung der technischen Eigenschaften der Beschichtung sowie der Glasaufzüge erfolgte ebenfalls analog zu Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Beispiel 2

Herstellung eines Klarlacks 4

Aus 47,6 Teilen des oben beschriebenen acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 4, 3,1 Teilen Butanol, 1,25 Teilen Ethanol, 3,1 Teilen Butylacetat, 0,75 Teilen einer Lösung eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 5 Teilen eines polyethermodifizierten Methylpolysiloxans in 1 Teil Butanol und 94 Teilen Xylol), 2,0 Teilen einer Lösung eines weiteren handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 1 Teil eines Polysiloxanpolyethercopolymeren in 79 Teilen Shellso[®]A und 20 Teilen Xylol), 35,7 Teilen des oben beschriebenen silylgruppenhaltigen Copolymerisats 3, 1,5 Teilen Butylglykolacetat und 5 Teilen Shellso[®]A wird ein Klarlack 4 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten nacheinander mit einem Dissolver verrührt werden.

Als Katalysatoren werden 1,25 Teile einer 20%igen Lösung von Diazabicycloundecen in Ethanol, 1,5 Teile einer 10%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butanol, 5 Teile einer 3%igen Lösung von γ-Mercaptopropyltrimethoxysilan in Xylol und 0,75 Teile 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol eingesetzt. Mit einer Lackverdünnung, bestehend aus 50 Gew.-% Butylacetat, 10 Gew.-% Benzin mit einem Siedebereich von 135 bis 180°C, 15 Gew.-% Xylol, 15 Gew.-% Solvent Naphta[®], 5 Gew.-% Methoxypropylacetat und 5 Gew.-% Butylglykolacetat wird auf eine Viskosität von 18 s im DIN 4-Auslaufbecher bei 23°C eingestellt.

Applikation des Klarlacks 4

Die Applikation und Aushärtung des Klarlacks 4, (Trockenfilmschichtdicke 50–55 µm) erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1 auf phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132), die zuvor mit einem konventionellen Epoxid-Füller (Trockenfilmschichtdicke 50–55 µm) und dem oben beschriebenen konventionellen Basislack (Trockenfilmschichtdicke ca. 12–15 µm) beschichtet wurden. Die Prüfung der technischen Eigenschaften der Beschichtung sowie der Glasaufzüge erfolgte ebenfalls analog zu Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Beispiel 3

Herstellung eines silyl- und acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 5

Es wird nach der im Vergleichsbeispiel 1 unter Punkt 1.1 angegebenen Herstellvorschrift aus den in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten und unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen ein silyl- und acetoacetatgruppenhaltiges Copolymerisat hergestellt. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus 50 Teilen Xylol und 50 Teilen Methoxypropylacetat eingesetzt. Als Initiator wurde Azobis(isovaleronitril) verwendet.

Herstellung eines Klarlacks 5

Aus 84,1 Teilen des oben beschriebenen silyl- und acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 5, 5,1 Teilen eines handelsüblichen alkoxylierten tetrafunktionellen Pentaerythritacrylsäureesters mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von 145 (Handelsprodukt "Monigomer PPTTA" der Fima Hans Rahn & Co, Zürich), 2,3 Teilen Butanol, 2,3 Teilen Ethanol, 3,7 Teilen Butylacetat, 0,70 Teilen einer Lösung eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 5 Teilen eines polyethermodifizierten Methylpolysiloxans in 1 Teil Butanol und 94 Teilen Xylol) und 1,8 Teilen einer Lösung eines weiteren handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 1 Teil eines Polysiloxanpolyethercopolymeris in 79 Teilen Shellsol[®]A und 20 Teilen Xylol) wird ein Klarlack 5 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten nacheinander mit einem Dissolver verrührt werden.

Als Katalysatoren werden 1,25 Teile einer 20%igen Lösung von Diazabicycloundecen in Ethanol, 5 Teile einer 10%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butanol, 5 Teile einer 3%igen Lösung von γ-Mercaptopropyltrimethoxysilan in Xylol und 0,75 Teile 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol eingesetzt. Mit einer Lackverdünnung, bestehend aus 50 Gew.-% Butylacetat, 10 Gew.-% Benzin mit einem Siedebereich von 135 bis 180°C, 15 Gew.-% Xylol, 15 Gew.-% Solvent Naphta[®], 5 Gew.-% Methoxypropylacetat und 5 Gew.-% Butylglykolacetat wird auf eine Viskosität von 18 s im DIN-4-Auslaufbecher bei 23°C eingestellt.

Applikation des Klarlacks 5

Die Applikation und Aushärtung des Klarlacks 5, (Trockenfilmschichtdicke 50–55 µm) erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1 auf phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132), die zuvor mit einem konventionellen Epoxid-Füller (Trockenfilmschichtdicke 50–55 µm) und dem oben beschriebenen konventionellen Basislack (Trockenfilmschichtdicke ca. 12–15 µm) beschichtet wurden. Die Prüfung der technischen Eigenschaften der Beschichtung sowie der Glasaufzüge erfolgt ebenfalls analog zu Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Beispiele 4 und 5

Es werden analog zu Beispiel 3 die Klarlacke 6 und 7 hergestellt, die sich von dem Klarlack 5 des Beispiels 3 nur durch einen unterschiedlichen Gehalt an Vernetzungsmittel ("Monigomer PPTTA" der Firma Hans Rahn & Co, Zürich) unterscheiden. Die Zusammensetzung dieser Klarlacke 5 bis 7 ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Applikation und Aushärtung dieser Klarlacke sowie die Prüfung der resultierenden Beschichtung erfolgt analog zu Beispiel 3. Die Prüfergebnisse der Klarlackbeschichtungen sind in Tabelle 6, die der Glasaufzüge in Tabelle 7, dargestellt.

Beispiele 6 bis 8

Es werden analog zu Beispiel 3 die Klarlacke 8 bis 10 hergestellt, die sich von dem Klarlack 5 des Beispiels 3 nur durch die Art und Menge des eingesetzten Vernetzungsmittels unterscheiden. Die Zusammensetzung dieser Klarlacke 8 bis 10 ist in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Applikation und Aushärtung sowie die Prüfung der resultierenden Beschichtung erfolgen analog zu Beispiel 3. Die Prüfergebnisse der Klarlackbeschichtungen sind in Tabelle 6, die der Glasaufzüge in Tabelle 7 dargestellt.

Beispiel 9

Herstellung eines silyl- und acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 6

Es wird nach der im Vergleichsbeispiel 1 unter Punkt 1.1 angegebenen Herstellvorschrift aus den in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten und unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen ein silyl- und acetoacetatgruppenhaltiges Copolymerisat 6 hergestellt. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus 50 Teilen Xylol und

50 Teilen Methoxypropylacetat eingesetzt. Als Initiator wurde Azobis(isovaleronitril) verwendet.

Herstellung eines Klarlacks 11

Aus 97,1 Teilen des oben beschriebenen silyl- und acetoacetatgruppenhaltigen Copolymerisats 6, 2,1 Teilen eines handelsüblichen alkoxylierten tetrafunktionellen Pentaerythritacrylsäureesters mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von 145 (Handelsprodukt "Monigomer PPTTA" der Firma Hans Rahn & Co, Zürich), 2,2 Teilen Butanol, 2,2 Teilen Ethanol, 3,7 Teilen Butylacetat, 0,70 Teilen einer Lösung eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 5 Teilen eines polyethermodifizierten Methylpolysiloxans in 1 Teil Butanol und 94 Teilen Xylol) und 1,8 Teilen einer Lösung eines weiteren handelsüblichen Verlaufsmittels (Lösung von 1 Teil eines Polysiloxanpolyethercopolymeris in 79 Teilen Shellsol®A und 20 Teilen Xylol) wird ein Klarlack 11 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten nacheinander mit einem Dissolver verrührt werden.

Als Katalysatoren werden 1,00 Teile einer 20%igen Lösung von Diazabicycloundecen in Ethanol, 7 Teile einer 10%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butanol, 7 Teile einer 3%igen Lösung von γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan in Xylol und 0,75 Teile 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol eingesetzt. Mit einer Lackverdünnung, bestehend aus 50 Gew.-% Butylacetat, 10 Gew.-% Benzin mit einem Siedebereich von 135 bis 180°C, 15 Gew.-% Xylol, 15 Gew.-% Solvent Naphta®, 5 Gew.-% Methoxypropylacetat und 5 Gew.-% Butylglykolacetat wird auf eine Viskosität von 18 s im DIN-4-Auslaufbecher bei 23°C eingestellt.

Applikation des Klarlacks 11

Die Applikation und Aushärtung des Klarlacks 11 (Trockenfilmschichtdicke 50—55 μm) analog zu Vergleichsbeispiel 1 auf phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132), die zuvor mit einem konventionellen Epoxid-Füller (Trockenfilmschichtdicke 50—55 μm) und dem oben beschriebenen konventionellen Basislack (Trockenfilmschichtdicke ca. 12—15 μm) beschichtet wurden. Die Prüfung der technischen Eigenschaften der Beschichtung sowie der Glasaufzüge erfolgte ebenfalls analog zu Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Monomerkomponenten der Copolymerisate 1 bis 6

Copolymerisat	1	2	3	4	5	6
MEMO	300 T	—	300 T	—	225 T	112,5 T
AAEM	—	300 T	—	450 T	225 T	337,5 T
HDDA	200 T	100 T	—	—	—	—
Styrol	—	150 T	150 T	225 T	262,5 T	262,5 T
MMA	200 T	150 T	200 T	225 T	262,5 T	262,5 T
BMA	—	150 T	150 T	225 T	262,5 T	262,5 T
t-BA	100 T	150 T	—	225 T	262,5 T	262,5 T
n-BA	100 T	—	200 T	150 T	—	—
CHMA	100 T	—	—	—	—	—

Erläuterungen zu Tabelle 1:

MEMO = γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan

AAEM = Acetoacetoxyethylmethacrylat

HDDA = Hexandioldiacrylat

MMA = Methylmethacrylat

BMA = n-Butylmethacrylat

t-BA = t-Butylacrylat

n-BA = n-Butylacrylat

CHMA = Cyclohexylmethacrylat

Tabelle 2

Polymerisationsbedingungen und Kennzahlen der Copolymerisate 1 bis 6

Copolymerisat	1	2	3	4	5	6
Vorlage ¹⁾	1002 T	958 T	840 T	1401 T	1200 T	1200 T
Regler ²⁾	80 T	23 T	—	—	—	—
Initiator ³⁾	26 T	22 T	20 T	33 T	37,5 T	37,5 T
Lsm. Init. ⁴⁾	104 T	88 T	180 T	132 T	337,6 T	337,6 T
Zulaufzeit ⁵⁾	3,5 h	4 h	3,5 h	4 h	3,5 h	3,5 h
Polym. temp.	110°C	110°C	120°C	110°C	110°C	110°C
Festkörper	49%	50%	50%	50%	50%	50%
Viskos. (dPa · s)	2	2,6	1,6	1,45	2,7	1,85
Mn ⁶⁾	3000	3500	—	6000	—	6000
Mw ⁶⁾	65 000	200 000	—	14 000	—	30 000

Erläuterung zu Tabelle 2:

- ¹⁾ Das jeweils eingesetzte Lösungsmittel ist bei der Beschreibung der Copolymerisate angegeben.
²⁾ Als Regler wurde zur Herstellung des Copolymerisats 1 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und zur Herstellung des Copolymerisats 2 Methylmercaptan eingesetzt.
³⁾ Als Initiator wurde zur Herstellung der Copolymerisate 1, 2, 4, 5 und 6 jeweils Azobis(isovaleronitril) und zur Herstellung des Copolymerisats 3 tert.-Butylperbenzoat eingesetzt.
⁴⁾ Lösemittel für Initiator
⁵⁾ Zulaufzeit der Initiatorlösung
⁶⁾ Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte erfolgte gelpermeationschromatographisch gegen Polystyrol-Standard.

Tabelle 3

Prüfergebnisse der Klarlackbeschichtungen der Beispiele 1, 2, 3 und 9 sowie der Vergleichsbeispiele 1 und 2

Beispiel	V1	V2	1	2	3	9
DOI ¹⁾	60—70	28	72	65	73	73—78
Glanz (20°)	75	67	80	82	79	75
Staubfrei	4—5 h	2 h	1 1/2 h	2 h	1 h 10'	45'
Klebfrei	4—5 h	> 5 h	> 4 h	> 4 h	4 h	> 4 h
Erichsentiefung (mm)	4	9,3	7,7	7,8	8,2	7,7
Gitterschnitt ²⁾ nach 1 Tag RT	—	Gt 4	Gt 1	Gt 1—2	Gt 0—1	Gt 5
nach 3 Tage RT	Gt 4	Gt 5	Gt 0—1	Gt 0—1	Gt 0	Gt 2
H ₂ O-Test ³⁾						
Runden	5	5	1	1	5	
Bläsengrad ⁴⁾	m 4 g 1—4	m 5 g 2—3	m 5 g 3—5	m 5 g 3—5	m 2 g 3	
Erscheinung	matt, stark vergraut	stark vergraut	matt, weiß angelaufen	matt, weiß angelaufen	kaum vergraut	
Applikationsbed. ⁵⁾	—	25°C; 45—47%	23°C; 42—47%	23°C; 42—47%	22°C; 35—37%	25°C; 42—45%

Erläuterungen zu Tabelle 3

- ¹⁾ Bestimmt gemäß Vorschrift 6/77 im Manual Hunterlab D47R6F Dorigon, Reston Virginia, USA, der Firma Hunter Associates Laboratory Inc.
²⁾ Bestimmung des Gitterschnitts nach 1 und 3 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur
³⁾ Vernebelung von vollentsalztem Wasser, relative Luftfeuchte 95—100%, Temperatur 23 ± 5°C. Vernebelung 5 min pro Stunde
⁴⁾ nach DIN 53209
⁵⁾ Temperatur in °C und relative Luftfeuchtigkeit in % bei der Applikation des Lacks

Tabelle 4

Prüfergebnisse der Glasaufzüge der Beispiele 1, 2, 3 und 9 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2

Beispiel	V1	V2	1	2	3	9
Pendelhärte (König)						
RT ¹⁾	95 s	185 s	155 s	147 s	209 s	180 s
30' 60° C ²⁾	168 s	202 s	174 s	167 s	203 s	200 s
Lösemittelbest. ³⁾						
RT ¹⁾	—/1—2 ⁴⁾	1/0	1/0—1	3/2	0/0	0/0
30' 60° C ²⁾	—	0—1/0	1/0—1	3/3	0/0	0/0

1) Trocknung 8 Tage bei Raumtemperatur

2) Trocknung 30 min bei 60° C und anschließend 8 Tage bei Raumtemperatur

3) Mit Xylol (1. Wert) bzw. FAM-Prüfkraftstoff (2. Wert) getränkte Filzplättchen (Ø 5 cm) werden für 5 min abgedeckt auf dem Film belassen. Anschließend wird die Markierung beurteilt. 0 = keine Markierung, 3 = deutliche Markierung

4) Beständigkeit gegen FAM-Prüfkraftstoff nach 2 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur

Tabelle 5

Zusammensetzung der Klarlacke der Beispiele 3 bis 8 (in Gewichtsteilen)

Beispiel	3	4	5	6	7	8
Copolymerisat 5	84,1	83,3	82,3	83,4	82,6	81,6
PPTTA ¹⁾	5,1	5,9	6,9	—	—	—
OTA 480 ²⁾	—	—	—	5,8	6,6	7,6
Butanol	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Ethanol	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Butylacetat	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Verlaufsm. 1 ³⁾	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Verlaufsm. 2 ⁴⁾	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
DBU ⁵⁾	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
DBTL ⁶⁾	5	5	5	5	5	5
Kat. 3 ⁷⁾	5	5	5	5	5	5
Kat. 4 ⁸⁾	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75

Erläuterung zu Tabelle 5

1) PPTTA = Handelsprodukt "Monigomer PPTTA" der Firma Hans Rahn & Co, Zürich

2) OTA480 = Handelsprodukt "OTA480" der Firma UCB-Chemie GmbH; mit Acrylsäure verestertes propoxyliertes Glycerin (34,5 Mol-% Acrylsäure, 17,5 Mol-% Glycerin und 48 Mol-% Propandiol) mit im statistischen Mittel 3 Doppelbindungen pro Molekül, Doppelbindungsäquivalentgewicht 160, zahlenmittleres Molekulargewicht 480

3) Lösung von 5 Teilen eines polyethermodifizierten Methylpolysiloxans in 1 Teil Butanol und 94 Teilen Xylol

4) Lösung von 1 Teil eines Polysiloxanpolyethercopolymer in 79 Teilen Shellsol®A und 20 Teilen Xylol

5) 20%ige Lösung von Diazabicycloundecen in Ethanol

6) 10%ige Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butanol

7) 3%ige Lösung von γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan in Xylol

8) 4,5-Dihydro-1-[3(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol

Tabelle 6

Prüfergebnisse der Klarlackbeschichtungen der Beispiele 3 bis 8

Beispiel	3	4	5	6	7	8
DOI ¹⁾	73	67	70	65	59	58
Glanz (20°)	79	79	79	81	81	80
10 Staubfrei	1 h 10'	1 h	1 h 5'	2 h	2 1/2 h	2 h
Klebfrei	4 h	4 h	4 h	> 4 h	> 4 h	> 4 h
Erichsentiefung (mm)	8,2	7,3	6,3	9,2	8,5	8,7
Gitterschnitt ²⁾						
15 nach 1 Tag RT	Gt 0-1	Gt 0-1	Gt 0-1	Gt 0-1	Gt 0-1	Gt 0-1
nach 3 Tage RT	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
H ₂ O-Test ³⁾						
Runden	5	5	5	5	5	5
Blasengrad ⁴⁾	m 2 g 3	m 3 g 2	m 3 g 2	m 2 g 3-5	m 2 g 3-5	m 2 g 2
20 Erscheinung	kaum vergraut	leicht matt + narbig	leicht matt + narbig	leicht vergraut	leicht vergraut	leicht vergraut
Glanz nach Bel.	58	41	47	62	48	52
Topfzeit (h)	2 1/2	1	1	1	1/2	1/2

Erläuterungen zu Tabelle 6:

1) Bestimmt gemäß Vorschrift 6/77 im Manual Hunterlab D47R6F Dorigon, Reston Virginia, USA, der Firma Hunter Associates Laboratory Inc.

2) Bestimmung des Gitterschnitts nach 1 und nach 3 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur

3) Vernebelung von vollentsalztem Wasser, relative Luftfeuchte 95-100%, Temperatur 23 ± 5°C, Vernebelung 5 min pro Stunde

4) nach DIN 53209

Tabelle 7

Prüfergebnisse der Glasaufzüge der Beispiele 3 bis 8

Beispiel	3	4	5	6	7	8
Pendelhärte (König)						
RT ¹⁾	209 s	207 s	190 s	173 s	142 s	173 s
30' 60°C ²⁾	203 s	197 s	204 s	179 s	188 s	164 s
Lösemittelbest. ³⁾						
RT ¹⁾	0/0	1/0	0/0	0/0	0/0	0/0
45 30' 60°C ²⁾	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

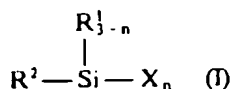
1) Trocknung 8 Tage bei Raumtemperatur (RT)

2) Trocknung 30 min bei 60°C und anschließend 8 Tage bei Raumtemperatur

3) Mit Xylol (1. Wert) bzw. FAM-Prüfkraftstoff (2. Wert) getränkte Filzplättchen (Ø 5 cm) werden 5 min abgedeckt auf dem Film belassen. Anschließend wird die Markierung beurteilt. 0 = keine Markierung, 3 = deutliche Markierung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, enthaltend eine silylgruppenhaltige polymere Verbindung, wobei die Silylgruppen durch monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



mit

R¹ = Alkyl, Aryl, Acyl, Aralkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

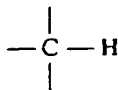
R² = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung oder organischer Rest mit reaktionsfähiger Gruppe

X = hydrolysierbare Gruppe

n = 1, 2 oder 3

in das Polymer eingebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß

1. mindestens ein Polymer A, das monomere Verbindungen der Formel (I) und monomere Verbindungen mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ

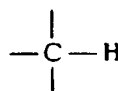


5

oder $-CH_2-$ einpolymerisiert enthält,
oder

10

2. eine Mischung aus mindestens einem Polymer B, das monomere Verbindungen der Formel (I) einpolymerisiert enthält, und mindestens einem Polymer C, das monomere Verbindungen mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



15

oder $-CH_2-$ einpolymerisiert enthält,

20

3. mindestens ein organisches Lösungsmittel,
4. ggf. mindestens eine monomere und/oder oligomere Verbindung, die mehr als eine gegenüber aktiven Wasserstoffatomen reaktive Gruppe aufweist, als Vernetzungsmittel,
5. ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe und
6. ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe
gemischt und ggf. dispergiert werden und daß vor der Applikation eine Mischung aus mindestens einem Katalysator für die Aushärtung über die Silylgruppen und mindestens einem Katalysator für die Aushärtung über die Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen zugesetzt wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

1. 20 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Polymers A oder
2. 20 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, der Mischung aus mindestens einem Polymer B und mindestens einem Polymer C und
3. 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Zusammensetzung, der Katalysatormischung

30

35

eingesetzt werden und daß das Vernetzungsmittel in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven Gruppe des Vernetzungsmittels zu den aktiven Wasserstoffatomen des Polymers A bzw. C zwischen 0 : 1 und 1,5 : 1 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

1. 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Polymers A oder
2. 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, der Mischung aus mindestens einem Polymer B und mindestens einem Polymer C und
3. 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Zusammensetzung, der Katalysatormischung

40

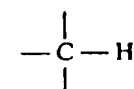
45

eingesetzt werden und daß das Vernetzungsmittel in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels zu den aktiven Wasserstoffatomen des Polymers A bzw. C zwischen 0,5 : 1 und 1 : 1 liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer A eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

50

- a) 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, einer Mischung aus mindestens einem der Silanmonomeren (I) und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



55

oder $-CH_2-$,

60

- b) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%, mindestens eines Monomeren mit mindestens 2 polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

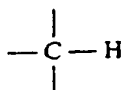
- c) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes,

- d) 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines Alkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure und

65

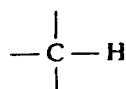
- e) 0 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten a bis e jeweils 100 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der als Komponente a eingesetzten Silanmonomeren zu den ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



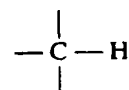
oder $-CH_2-$ zwischen 10 : 1 und 1 : 10 liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der als Komponente a eingesetzten Silanmonomeren zu den ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-CH_2-$ zwischen 5 : 1 und 1 : 5 liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der als Komponente a eingesetzten Silanmonomeren zu den ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-CH_2-$ zwischen 3 : 1 und 1 : 2 liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer B eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

f) 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, einer Mischung aus mindestens einem der Silanmonomeren (I),

g) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%, mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

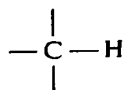
h) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes,

i) 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines Alkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure und

j) 0 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten f bis j jeweils 100 Gew.-% beträgt

und daß ein Polymer C eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

k) 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen vom Typ



oder $-CH_2-$,

l) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%, mindestens eines Monomeren mit mindestens 2 polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

m) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes,

n) 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines Alkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure und

o) 0 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten k bis o jeweils 100 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis des Polymeren B zu dem Polymeren C zwischen 10 : 1 und 1 : 10 liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis des Polymeren B zu dem Polymeren C zwischen 5 : 1 und 1 : 5 liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis des Polymeren B zu dem Polymeren C zwischen 3 : 1 und 1 : 2 liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als monomere Verbindungen mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen acetoacetat- und/oder methantricarbon-

säure- und/oder malonsäuregruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als monomere Verbindung der Formel (I) γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als monomere Verbindungen mit mindestens einer Gruppe mit aktiven Wasserstoffatomen Acetoacetoxyethylmethacrylat eingesetzt wird. 5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel monomere und/oder oligomere Verbindungen mit mehr als einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül eingesetzt werden.

16. Härtbare Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 herstellbar ist. 10

17. Verwendung der härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 16 als Beschichtungsmittel für die Automobilserien- oder Autoreparaturlackierung.

18. Verwendung der härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 16 als Deck- oder Klarlack. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

—Leerseite—